

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169717

(P2000-169717A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 L 91/06

C 0 8 L 91/06

4 H 0 1 1

A 0 1 N 25/08

A 0 1 N 25/08

4 J 0 0 2

59/16

59/16

A

59/20

59/20

Z

C 0 8 K 9/02

C 0 8 K 9/02

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-349458

(22) 出願日

平成10年12月9日 (1998.12.9)

(71) 出願人 000003713

大同特殊鋼株式会社

愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

(71) 出願人 397010435

三興石油工業株式会社

愛知県岩倉市大地町上千8-1

(72) 発明者 柳原 和夫

愛知県岡崎市竜美南1丁目10番地14

(72) 発明者 川延 保隆

愛知県葉栗郡木曽川町大字黒田字往還南44の1

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登 (外1名)

最終頁に続く

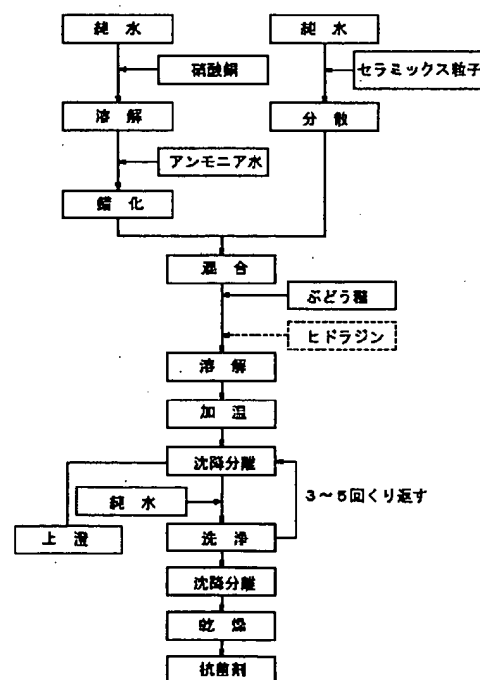
(54) 【発明の名称】 抗菌性ワックス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 抗菌力が強く、抗菌性能が持続的に発揮され、更に揮発成分による人体への害もない抗菌性ワックスを提供すること。

【解決手段】 酸化チタンや二酸化珪素などのセラミックス粒子に銀や銅の金属粒子を分散付着させた抗菌剤をワックスに分散配合したものである。銀や銅粒子による滅菌効果があり、光触媒型のセラミックス粒子 (例えば、アナターゼ型酸化チタン) を用いると太陽光や室内の照明光による抗菌剤の触媒活性が持続する。

A 系抗菌剤の製造手順のフローチャート



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス粒子に銀及び／又は銅の金属粒子を分散付着させた抗菌剤を、ワックスに分散配合してなることを特徴とする抗菌性ワックス。

【請求項2】 前記セラミックス粒子が、酸化チタン、二酸化珪素、長石、ゼオライト、酸化亜鉛、二酸化ジルコニウム、炭酸カルシウムのうちから選ばれた1種または2種以上の材料であることを特徴とする請求項1に記載の抗菌性ワックス。

【請求項3】 前記酸化チタンが光触媒性を有するアナターゼ型結晶構造のものであることを特徴とする請求項2に記載の抗菌性ワックス。

【請求項4】 前記セラミックス粒子の平均粒径が、 $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし3に記載の抗菌性ワックス。

【請求項5】 前記金属粒子の平均粒径が、 4nm 未満であることを特徴とする請求項1ないし4に記載の抗菌性ワックス。

【請求項6】 前記金属粒子は、前記セラミックス粒子の単位重量当たり $0.1\text{重量}\%$ 以上 $10\text{重量}\%$ 以下分散付着されていることを特徴とする請求項1ないし5に記載の抗菌性ワックス。

【請求項7】 前記ワックスに対して前記抗菌剤は、 $0.1\text{重量}\%$ 以上 $10\text{重量}\%$ 以下配合されていることを特徴とする請求項1ないし6に記載の抗菌性ワックス。

【請求項8】 セラミックス粒子に銀及び／又は銅の金属粒子を分散付着させる抗菌剤生成工程と、この抗菌剤をワックスに分散配合する配合工程とからなることを特徴とする抗菌性ワックスの製造方法。

【請求項9】 前記セラミックス粒子が、酸化チタン、二酸化珪素、長石、ゼオライト、酸化亜鉛、二酸化ジルコニウム、炭酸カルシウムのうちから選ばれた1種または2種以上の材料であることを特徴とする請求項8に記載の抗菌性ワックスの製造方法。

【請求項10】 前記酸化チタンが光触媒性を有するアナターゼ型結晶構造のものであることを特徴とする請求項9に記載の抗菌性ワックスの製造方法。

【請求項11】 前記セラミックス粒子の平均粒径が $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項8ないし10に記載の抗菌性ワックスの製造方法。

【請求項12】 前記金属粒子の平均粒径が 4nm 未満であることを特徴とする請求項8ないし11に記載の抗菌性ワックスの製造方法。

【請求項13】 前記金属粒子は、前記セラミックス粒子の単位重量当たり $0.1\text{重量}\%$ 以上 $10\text{重量}\%$ 以下分散付着されていることを特徴とする請求項8ないし12に記載の抗菌性ワックスの製造方法。

【請求項14】 前記ワックスに対して前記抗菌剤は、 $0.1\text{重量}\%$ 以上 $10\text{重量}\%$ 以下配合されていることを

特徴とする請求項8ないし13に記載の抗菌性ワックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、抗菌性ワックスに関し、さらに詳しくは、床、壁または家具等に塗布されるワックスに抗菌性をもたせた抗菌性ワックス及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまで床、壁または家具等に塗布されるワックスは、表面を清浄にし艶を出すことを目的として用いられてきている。そのためこれまでのワックスでは抗菌性を示すものはほとんどなかった。しかるに近年、感染症が増加し、病院等における院内感染の対策が重要な問題になってきたことから、病院内の床、壁等に塗布されるワックスについて抗菌性をもたせることのニーズが高まってきた。

【0003】そこでこの種の抗菌性ワックスについて調査したところ、例えば、有機系のものとして、特開平9-165311号公報には、無機多孔質微粒子にアスナロ属の植物から得られた抽出物を含浸させたワックス用添加剤が開示されている。

【0004】また特開平7-316433号公報には、銀イオンを含む水溶性のチオール基含有化合物を水分散性ワックスに配合したもの、さらに特開平9-137086号公報には、有機ハロゲン系化合物を水性ワックスに配合したもの、さらにまた、特開平7-11195号公報には、有機銅化合物などの抗菌剤をワックスに配合したもの等が開示されている。

【0005】一方、無機系のものとしては、例えば、特開平4-68068号公報には、ゼオライト固体粒子に銀イオンや銅イオン等を担持させた抗菌剤をワックスに配合したものが開示されており、また特開平9-165311号公報には、セラミックス粒子に銀イオン等を担持させた抗菌剤を分散剤を介して水性ワックスに配合したものが開示されている。

【0006】さらには、特開平10-25216号公報に示されるように、多孔質シリカゲルの表面に銀イオンや銅イオン等を担持させた抗菌剤と、これらのイオンを担持させた結晶性二酸化珪素を主成分とする抗菌剤とをワックスに配合したもの等も開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述した有機系の抗菌性ワックスによれば、床や壁などに塗られたワックス中の有機物質が揮発することにより人体に危害を及ぼすことが懸念される。またその抗菌性ワックスの製造上もその有機物質の廃液処理等の問題もある。

【0008】一方、無機系の抗菌性ワックスでもこれまで知られているものは、抗菌性能を持続的に発揮することが困難であり、たびたびワックスを塗り直さなければ

ならないという問題がある。しかも抗菌力が十分ではなく更に一層の抗菌力を有する材料が要求されていた。

【0009】本発明の解決しようとする課題は、抗菌力が強く、しかもその抗菌性能が持続的に発揮され、更に揮発成分による人体への害もない抗菌性ワックスを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明の抗菌性ワックスは、セラミックス粒子に銀及び/又は銅の金属粒子を分散付着させた抗菌剤を、ワックスに分散配合してなることを要旨とするものである。

【0011】この場合「セラミックス粒子」としては、酸化チタン、二酸化珪素、長石、ゼオライト、酸化亜鉛、二酸化ジルコニウム、炭酸カルシウムのうちから選ばれた1種または2種以上の材料であることが望ましい。

【0012】そしてそのセラミックス粒子が酸化チタンである場合には、ルチア型よりも光触媒性を有するアナターゼ型結晶構造のものの方が良い。抗菌剤が光触媒性を有することにより、この抗菌剤を配合したワックスが病院の床や壁などに塗布された時、窓外からの太陽光や室内の照明光によって抗菌剤の触媒活性が維持され、いつまでも抗菌性能が発揮されることとなる。

【0013】前記セラミックス粒子の平均粒径は0.005 μ m以上0.5 μ m以下であることが望ましい。0.005 μ m以下であると抗菌力を発揮する銀や銅粒子の担持性が損なわれ、逆に0.5 μ m以上になると比表面積が小さくなって殺菌に時間が掛かり速効性が懸念される。

【0014】「銀や銅などの金属粒子」の平均粒径は4nm未満であることが望ましい。金属粒子の粒径も大きすぎれば光触媒の活性助剤としての性能が十分に発揮されず、殺菌性能も十分な効果が期待されなくなってくる。更に好ましい金属銀や金属銅の粒子の平均粒径は2nm以下である。

【0015】そしてこの金属銀や金属銅の粒子は、前記セラミックス粒子の単位重量当たり0.1重量%以上10重量%以下分散付着されていることが望ましい。0.1重量%以上であれば抗菌性能が十分に発揮されず、10重量%以上としてもそれ以上の効果はあまり期待できない。

【0016】「ワックス」としては、天然ワックスと合成ワックスのいずれにも適用できる。天然ワックスには、動物性、植物性及び鉱物性のものが挙げられる。また水性ワックス、油性ワックス、乳化性ワックス、樹脂ワックス等各種のものに適用される。

【0017】一方、本発明に係る抗菌性ワックスの製造方法は、セラミックス粒子に銀及び/又は銅の金属粒子を分散付着させる抗菌剤生成工程と、この抗菌剤をワッ

クスに分散配合する配合工程とからなることを要旨とするものである。

【0018】この場合「抗菌剤生成工程」としては、湿式法や乾式法など各種の方法が考えられるが、例えば、湿式法であれば、セラミックス粒子の分散水と銀イオンや銅イオンなどの金属イオン溶液あるいは錯イオン溶液とを混合攪拌し、これに還元剤を添加することによりセラミックス粒子の表面にこれらの金属微粒子を付着させる方法が挙げられる。この方法によれば、金属粒子の粒径を小さくすることができ、またセラミックス粒子に金属粒子を均一な分散状態で付着させることができる。

【0019】また「ワックスへの抗菌剤の配合工程」としては、上述した各種のワックスに上述の抗菌剤を分散配合させるものであるが、この時に分散剤や乳化剤、あるいは可溶化剤や酸化防止剤などを配合すれば、抗菌剤の分散性能が増してワックスを床や壁などに塗った時にムラなく抗菌性能が発揮されるし、その抗菌性の持続性も確保される。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適な実施例を詳細に説明する。まず初めに抗菌剤の生成について説明する。セラミック粒子は、酸化チタン(TiO_2)粒子と二酸化珪素(SiO_2)粒子を用いた。酸化チタン粒子には、ルチル型結晶構造のものとアナターゼ型結晶構造のものとを用意した。また金属粒子は、銀(Ag)と銅(Cu)を用いた。

【0021】次の表1はAg系抗菌剤の生成についての各実施例の生成条件を一覧表にまとめたものである。また図1には、その生成のフローチャートを示している。このAg系抗菌剤を生成するに際しては、硝酸銀(AgNO_3)を純水に溶解し、これにアンモニア水を加えることにより硝酸銀のアンモニア錯体を生成する。

【0022】一方、酸化チタン粒子や二酸化珪素粒子等のセラミックス粒子を純水に分散させ、上記硝酸銀アンモニア錯体溶液に加えた後、攪拌分散させる。次にこの分散混合液に還元剤としてぶどう糖溶液を添加し、30～50℃に加温して1時間程度攪拌する。尚、セラミックス粒子に二酸化珪素を用いた場合には更に還元剤としてヒドラジン溶液を加えている。

【0023】これによってセラミックス粒子の表面に銀粒子が析出するのでこれを沈降分離し、上澄液は除去すると共に、沈殿物は純水で3～5回の洗浄を繰り返した後、その沈殿物を乾燥することによりAg担持抗菌剤が得られる。

【0024】

【表1】

Ag系抗菌剤

	セラミックス粒子		Ag担持量 (重量%)	生成条件							
	種類	粒径 (μm)		セラミックス粒子 (g)	硝酸銀 (g)	純水 (ml)	アモニア水 (ml)	ぶどう糖/ 純水(g/ml)	ヒドラジン/ 純水(ml/ml)	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	攪拌時間 (hr)
実施例1	TiO ₂ (W型)	0.2	5	104.5	8.6	10	10	10/360	—	35	2
実施例2	TiO ₂ (7ナナ- γ -型)	0.02	1	108.9	1.7	2	2	2/72	—	35	2
実施例3	TiO ₂ (7ナナ- γ -型)	0.007	3	106.7	5.2	7	7	7/360	—	35	2
実施例4	SiO ₂	0.03	5	104.5	8.6	10	10	30/1200	2.5/25	45	12
実施例5	SiO ₂	0.007	3	106.7	5.2	7	7	7/720	2.5/25	45	12

【0025】次の表2はCu系抗菌剤の生成についての各実施例の生成条件を一覧表にまとめたものである。また図2には、その生成のフローチャートを示している。このCu系抗菌剤を生成するに際しては、硝酸銅(II)3水和物($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を純水に溶解し、これにアンモニア水を加えることにより硝酸銅のアンモニア錯体を生成する。

【0026】一方、酸化チタン粒子等のセラミックス粒子を純水に分散させ、上記硝酸銅アンモニア錯体溶液に加えた後、攪拌分散させる。次にこの分散混合液に還元剤としてヒドラジン水溶液を添加し、30～50℃に加

温して1時間程度攪拌する。

【0027】これによってセラミックス粒子の表面に銅粒子が析出するのでこれを沈降分離し、上澄液は除去すると共に、沈殿物は純水で3～5回の洗浄を繰り返した後、その沈殿物を乾燥することによりCu担持抗菌剤が得られる。

【0028】

【表2】

10

20

30

Cu系抗菌剤

	セラミックス粒子		Cu担持量 (重量%)	生成条件						攪拌時間 (hr)
	種類	粒径 (μm)		セラミックス粒子 (g)	硝酸銅*	純水 (ml)	アモニア水 (ml)	ヒドラジン/純水 (ml/ml)	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	
実施例6	TiO ₂ (7ナナ- γ -型)	0.007	1.0	500	19.01	100	pH \geq 9	8/1400	45	2
実施例7	TiO ₂ (7ナナ- γ -型)	0.007	10.0	500	190.1	500	pH \geq 9	80/1000	45	2

*硝酸銅(II) 3水和物

【0029】次にこれらの抗菌剤をワックスに分散配合し、各種の組成の抗菌性ワックスを作成した。この実施

例では、図3に示した通常配合組成のワックスを使用し、これにAg系抗菌剤とCu系抗菌剤にキレート剤、アニオン界面活性剤を添加し高速攪拌により分散するとともにワックス中で安定分散するためコロイダルシリカ、脂肪酸アンモニウムを各種の配合割合で配合した。また比較例としてセラミックス粒子にAgやCuの金属粒子を担持させていないものも用意した。また耐水性・密着性を更に向上するためにアクリル・スチレン共重合*

* 体エマルジョンを添加した。

【0030】表3には、これらの供試ワックスにおける抗菌剤の種類及び添加量を示している。またこれらの供試ワックスについて抗菌性能の評価テスト結果を併せて示している。

【0031】

【表3】

抗菌剤の種類および添加量と大腸菌の対する抗菌性能

No.	セラミックスの種類	粒径(μm)	金属粒子の種類	金属粒子の付着量(重量%)	ワックス中抗菌剤添加量(重量%)	フィルム密着法による大腸菌生菌数の変化			
						初期生菌数	1時間後	3時間後	24時間後
1	TiO ₂ (ナノ)	0.2	Ag	5.0	0.1	410000	21000	5000	0
2	TiO ₂ (ナノ)	0.2	Ag	5.0	1.0		11000	3500	0
3	TiO ₂ (ナノ)	0.02	Ag	1.0	0.1		16000	4000	0
4	TiO ₂ (ナノ)	0.02	Ag	1.0	1.0		7000	2100	0
5	TiO ₂ (ナノ)	0.007	Ag	3.0	0.1	260000	10000	6500	0
6	TiO ₂ (ナノ)	0.007	Ag	3.0	1.0		1400	0	0
7	TiO ₂ (ナノ)	0.007	Cu	1.0	5.0		19000	8600	240
8	TiO ₂ (ナノ)	0.007	Cu	10.0	10.0		18000	9000	220
9	SiO ₂	0.03	Ag	5.0	0.1	260000	14000	4600	80
10	SiO ₂	0.03	Ag	5.0	0.2		7600	1800	20
11	SiO ₂	0.007	Ag	3.0	0.1		11000	3100	40
12	SiO ₂	0.007	Ag	3.0	0.2		7400	1000	0
A	TiO ₂ (ナノ)	0.2	—	—	—	410000	43000	56000	87000
B	TiO ₂ (ナノ)	0.02	—	—	—		40000	34000	21000
C	TiO ₂ (ナノ)	0.007	—	—	—		30000	22000	7200
D	SiO ₂	0.03	—	—	—	260000	27000	32000	45000
E	SiO ₂	0.007	—	—	—		28000	34000	42000
F	ワックスのみ	—	—	—	—		45000	62000	94000

【0032】表3において抗菌性能の評価テストは抗菌加工製品の抗菌力試験法の1つである大腸菌について行い、フィルム密着法による大腸菌生菌数の時間的変化を※50

※調べることにより行った。フィルム密着法というのは、概略次のような試験方法である。すなわち、各種の抗菌ワックスを標準的な50mm×50mm角のPタイルの

表面に塗布したものを用意し、これを滅菌シャーレに入れ、その試験面に接種用大腸菌液（ $1.0 \sim 5.0 \times 10^5$ 個の菌を含む）を接種し、この塗布面に被覆フィルムを密着させる。被覆フィルムはストマッカー用ポリ袋を無菌的に切って袋の内側面に試験片を密着させるようにする。この抗菌性能の評価テストは、大同病院経由により日本食品分析センターに依頼して行った。

【0033】表3に示した試験結果からわかるように、本発明の実施例品（実施例1～12）は、大腸菌の初期生菌数が 4.1×10^5 個、あるいは 2.6×10^5 個であったものが時間の経過とともに減少し、ほとんどの試料が24時間経過後には生菌数零（ゼロ）に近い値を示した。これに対して比較品（比較例A～F）は生菌数の減少効果に乏しく、逆に生菌数が増加傾向にあるものも見られた。

【0034】本実施例品（実施例1～12）の結果を更に解析すると、酸化チタンのルチア型（実施例1と実施例2の比較）において抗菌剤の添加量を増した方が良い結果が得られている（実施例2の方が実施例1よりも良好）。また酸化チタンのアナターゼ型（実施例3～8の比較）において、やはり抗菌剤の添加量を増した方が良い結果が得られている（実施例4、6、8は、実施例3、5、7よりも良好）が、更に実施例3と5、実施例4と6とを比較した時に抗菌剤中の金属粒子の付着量を増した方が良い結果が得られている（実施例5は実施例3よりも良好。実施例6は実施例4よりも良好）。*

*【0035】また金属粒子にCuを用いたもの（実施例7と実施例8）は24時間経過後も若干量の大腸菌の生息が見られることからCu粒子よりもAg粒子の方が大腸菌に対する滅菌効果は大きいように思われる。そして酸化チタン粒子はルチル型とアナターゼ型のどちらも大腸菌の滅菌効果が認められるが、アナターゼ型の方がこの実施例では金属粒子の付着量が少ないにもかかわらず生菌数の減少傾向が大きいことを示している。

【0036】一方、二酸化珪素（実施例9～12）の比較でも、ワックス中の抗菌剤の添加量を増やすことは有効であるが、セラミックス粒子に付着されるAg粒子の付着量を増すことによる有効性は認められなかった。尚、二酸化珪素の粒子径を小さくすることによる滅菌効果は認められる（実施例11、12は、それぞれ実施例9、10よりも良好）。

【0037】次の表4は、上述の表3に示した大腸菌のほかに、黄色ブドウ球菌（MRSA）、緑膿菌、枯草菌、サルモネラ菌についても抗菌性能の評価テストを行ったのでその結果を示している。本発明の抗菌ワックスは、上述の表4に示した実施例6のものを用いている。すなわち、アナターゼ型酸化チタンの粒径 $0.007 \mu\text{m}$ のものにAg粒子を3.1重量%付着させ、これをワックスに1.0重量%配合したものである。比較品は、表4の比較例Fのものである。

【0038】

【表4】

細菌	評価区分	初期接種菌数	24時間後の生菌数
大腸菌	抗菌ワックスなし	2.6×10^5	3.5×10^7
	抗菌ワックス有り	2.6×10^5	0
黄色ブドウ球菌 (MRSA)	抗菌ワックスなし	4.1×10^5	2.1×10^7
	抗菌ワックス有り	4.1×10^5	0
緑膿菌	抗菌ワックスなし	3.7×10^5	7.2×10^6
	抗菌ワックス有り	3.7×10^5	0
枯草菌	抗菌ワックスなし	6.4×10^6	4.1×10^7
	抗菌ワックス有り	6.4×10^5	0
サルモネラ菌	抗菌ワックスなし	2.1×10^5	9.4×10^6
	抗菌ワックス有り	2.1×10^5	0

【0039】この表4に示した結果からもわかるように、抗菌ワックスを用いなければ、いずれの菌も初期接種から24時間経過後の生菌数が増えて増殖しているか、あるいはほとんど減っていないが、本実施例の抗菌ワックスを用いたものでは、初期接種から24時間経過後の生菌数はいずれの菌も零（ゼロ）となっており、滅菌効果が確認された。

※【0040】本発明は上記した実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば上記実施例では、抗菌剤のセラミック粒子として酸化チタンと二酸化珪素についてしか示していないが、他のセラミックス材料にも適用できること、またワックスについても従来技術に掲げたと同様の特許文献等に挙げられている種々のものに適用できること

とは容易に類推できる。

【0041】

【発明の効果】本発明の抗菌性ワックスによれば、酸化チタンなどのセラミックス粒子に銀や銅の金属粒子を担持させた抗菌剤をワックスに配合したものであるから、ワックスそのものの抗菌性能が発揮させることはもとより、有機系の抗菌剤ではないから人体への有害性もない。そして光触媒型の抗菌剤を用いることにより持続的に触媒機能が活性化され、抗菌効果が維持されるもので

あるから、病院や公共施設などの床や壁などのワックス掛けなどに用いることは有効である。

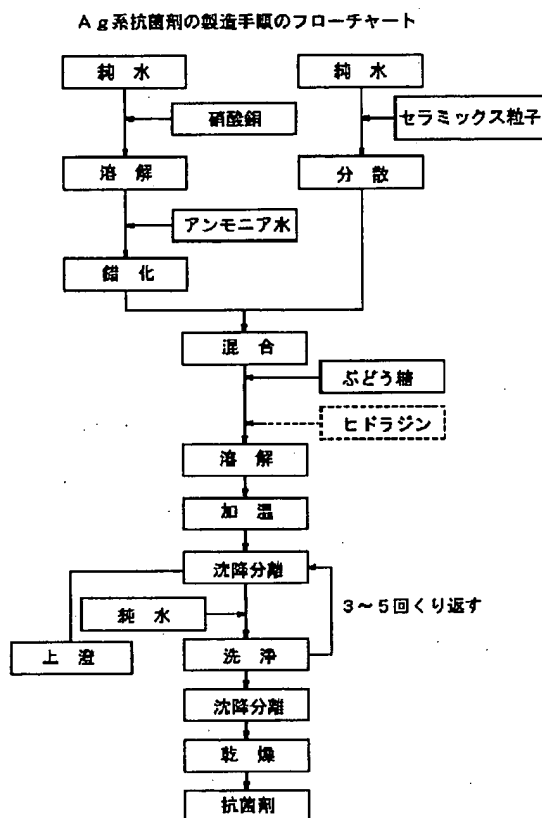
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の抗菌性ワックスに用いられるAg系抗菌剤の製造手順を示すフローチャートである。

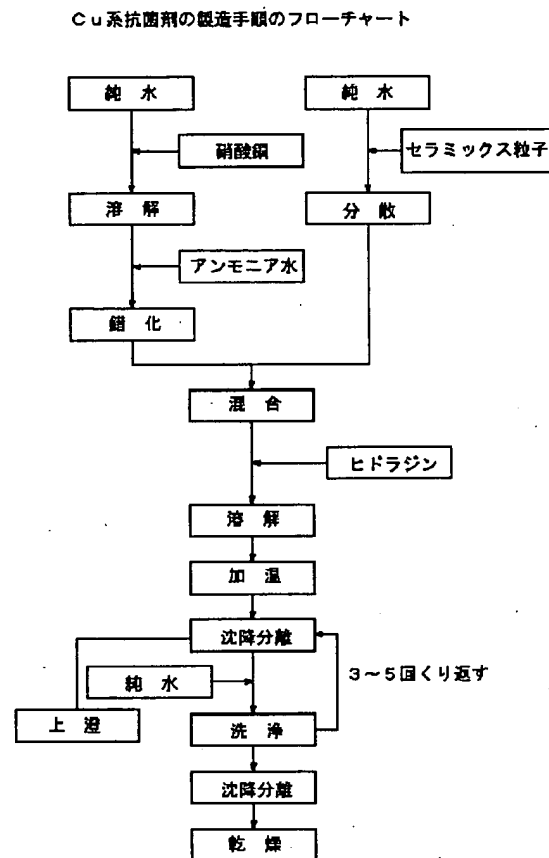
【図2】同じく本発明の抗菌性ワックスに用いられるCu系抗菌剤の製造手順を示すフローチャートである。

【図3】同じく本発明の抗菌剤をワックス中に分散安定化する手順を示すフローチャートである。

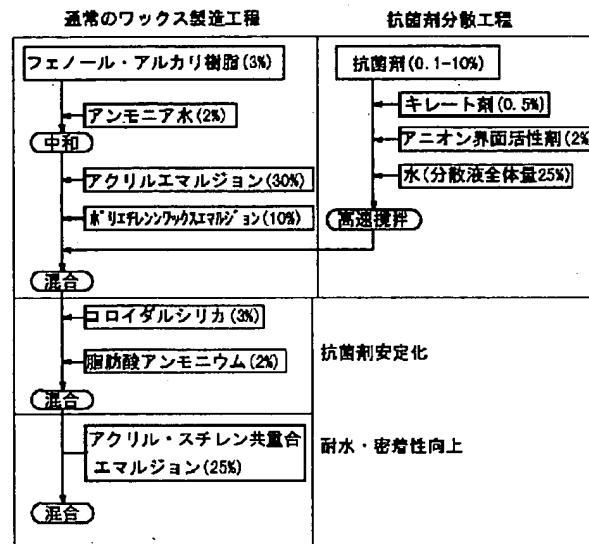
【図1】



【図2】



【図3】



備考 1. 抗菌剤安定化剤

- (1) コロイダルシリカ: 触媒化成工業 (株) 製 ファイナカタロイドF120
 (2) 脂肪酸アンモニウム: 花王 (株) 製 エソデュオミン

備考 2. 耐水性・密着性向上剤

- (1) アクリル・スチレン共重合体エマルジョン
 (日本カーバイド工業 (株) 製 RX-962B)

フロントページの続き

(72)発明者 貴田 昇司
 愛知県岩倉市大地町上千8-1 三興石油
 工業株式会社内

Fターム(参考) 4H011 AA02 BA06 BB18 BC18 BC19
 BC20 DA17 DH13
 4J002 AE031 BB031 DA077 DE096
 DE106 DE136 DE236 DJ006
 DJ016 FB076 GL00